

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073503

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/04

C22C 38/44

H01J 29/07

(21)Application number : 04-103788

(71)Applicant : NIKKO KINZOKU KK
NKK CORP

(22)Date of filing : 31.03.1992

(72)Inventor : TSUJI MASAHIRO
SUGAWARA YASUTAKA
MASUDA TSUYOSHI
NISHIKAWA KIYOAKI
TSUYAMA AOSHI
HOSOYA YOSHIHIRO
BABA YUTAKA
OSAWA KOICHI

(54) APERTURE GRILL MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To develop an aperture grill material capable of providing high strength at high temp. without deteriorating etching characteristic.

CONSTITUTION: This material is a low carbon steel aperture grill material which has a composition containing 0.20-0.60% Mn, 0.001-0.03% C, and 0.10-4.00%, in total, of either or both of W and Ni and/or 0.001-0.5%, in total, of one or more elements among Nb, V, Ti, Zr, Ta, and B and also has superior etching characteristic as well as strength at high temp. It is preferable to control crystalline grain size No. to ≥ 9.0 and also to control the contents of Si, P, S, and O to $\leq 0.05\%$, $\leq 0.02\%$, $\leq 0.015\%$, and $\leq 0.015\%$, respectively. Because the climbing motion of dislocation is inhibited by the additives, superior creep strength at high temp. can be provided even if the temp. exceeds 450° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3182200

[Date of registration] 20.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特 開 平 6 - 7 3 5 0 3

(43)公開日 平成 6 年 (1 9 9 4) 3 月 1 5 日

(51)Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C22C 38/00	301	Z		
38/04				
38/44				
H01J 29/07		B		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平 4 - 1 0 3 7 8 8
(22)出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 3 月 3 1 日

(71)出願人 5 9 2 2 5 8 0 6 3
日鉱金属株式会社
東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号
(71)出願人 0 0 0 0 0 4 1 2 3
日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号
(72)発明者 辻 正博
神奈川県高座郡寒川町倉見 3 番地 日本鉱業
株式会社倉見工場内
(72)発明者 菅原 保孝
神奈川県高座郡寒川町倉見 3 番地 日本鉱業
株式会社倉見工場内
(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アパーチャグリル用素材

(57)【要約】

【目的】 エッチング加工性を損なわずにより高い高温強度を実現しうるアパーチャグリル用素材を開発する。

【構成】 Mn : 0 . 2 0 % ~ 0 . 6 0 % 及び C : 0 . 0 0 1 % ~ 0 . 0 3 0 % そして (W 及び N i) の 1 種以上を合計含有量として 0 . 1 0 % 以上乃至 4 . 0 0 % 以下そして / 或いは (N b , V , T i , Z r , T a 及び B) の 1 種以上を合計含有量として 0 . 0 0 1 % 以上乃至 0 . 5 % 以下含有する高温強度及びエッチング性に優れた低炭素鋼アパーチャグリル用素材。結晶粒度番号が 9 . 0 以上に制御されまた S i : 0 . 0 5 % 以下、P : 0 . 0 2 % 以下、S : 0 . 0 1 5 % 以下、O : 0 . 0 1 5 % 以下に制御されことが好ましい。添加材は転位の上昇運動を抑制するので、4 5 0 ℃を超えても高温クリープ性に優れる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低炭素鋼板において、重量％で、

Mn : 0 . 2 0 % ~ 0 . 6 0 %、

C : 0 . 0 0 1 % ~ 0 . 0 3 0 %

を含有し、そして W 及び Ni の 1 種以上を合計含有量として 0 . 1 0 % 以上乃至 4 . 0 0 % 以下含有し、残部 Fe 及びその他の不可避不純物からなることを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れたアパーチャグリル用素材。

【請求項 2】 低炭素鋼板において、重量％で、

Mn : 0 . 2 0 % ~ 0 . 6 0 %、

C : 0 . 0 0 1 % ~ 0 . 0 3 0 %

を含有し、Nb、V、Ti、Zr、Ta 及び B の中から選択される 1 種若しくは 2 種以上を合計含有量として 0 . 0 0 1 % 以上乃至 0 . 5 % 以下含有し、残部 Fe 及びその他の不可避不純物からなることを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れたアパーチャグリル用素材。

【請求項 3】 低炭素鋼板において、重量％で、

Mn : 0 . 2 0 % ~ 0 . 6 0 %、

C : 0 . 0 0 1 % ~ 0 . 0 3 0 %

を含有し、W 及び Ni の 1 種以上を合計含有量として 0 . 1 0 % 以上乃至 4 . 0 0 % 以下そして Nb、V、Ti、Zr、Ta 及び B の中から選択される 1 種若しくは 2 種以上を合計含有量として 0 . 0 0 1 % 以上乃至 0 . 5 % 以下含有し、残部 Fe 及びその他の不可避不純物からなることを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れたアパーチャグリル用素材。

【請求項 4】 結晶粒度が J I S G 0 5 5 2 で規定される粒度番号 9 . 0 以上に制御されていることを特徴とする請求項 1、2 乃至 3 のアパーチャグリル用素材。

【請求項 5】 不純物が、重量％で、

Si : 0 . 0 5 % 以下、

P : 0 . 0 2 % 以下、

S : 0 . 0 1 5 % 以下、

O : 0 . 0 1 5 % 以下

に制御されていることを特徴とする請求項 1、2、3 乃至 4 のアパーチャグリル用素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーテレビ用ブラウン管に用いられる低炭素鋼板アパーチャグリル用素材に関するものであり、特に高温強度及びエッチング加工性に優れ、黒化処理時のグリッドの応力緩和現象に起因する色ずれが小さいことを特徴とするアパーチャグリル用素材に関する。本発明は、ファインピッチ化の傾向にあるアパーチャグリルへの要求に対応することができる。

【0002】

【従来の技術】カラーテレビ用ブラウン管のうちトリニ

2

ترون管においては、他のブラウン管が採用しているシャドウマスクとは異なる色選別電極を採用しており、この色選別電極はアパーチャグリルと呼ばれている。アパーチャグリルは、冷延鋼板にエッチング加工により多数のスリットを形成し、その後スリット方向に張力を付与した状態でフレームに張り渡し、その両側端縁をフレームにシーム溶接し、この状態で 450 ~ 500℃ の温度で黒化処理をすることにより製品とされ、トリニترون管に組込まれる。

10 【0003】ここで、蒸気またはガスによる黒化処理は、表面に緻密で密着性の良い酸化膜を形成させ、内部からのガス発生、2 次電子の発生、熱輻射、鉛の発生等を防止するために施される処理であるが、張力をかけたまま熱サイクルを受けるため、応力緩和とともに張力低下が生じる。この張力低下が大きいと、共振周波数が変化し、可聴域になるとスピーカーの音で共振し、「色ずれ」と呼ばれる画像不良の原因となる。

20 【0004】この黒化処理時の張力低下に起因する色ずれを防止するためには、冷延鋼板素材の高温強度、特に黒化処理温度 (450 ~ 500℃) でのクリープ強さを高くする必要がある。そのための手段としては、アルミキルド鋼板の C 含有量を 0 . 0 1 ~ 0 . 1 0 重量% と高く規定した方法 (特開昭 6 1 - 1 9 0 0 4 1)、40 ~ 100 ppm の空素を含有する極低炭素鋼板を用いる方法 (特開昭 6 2 - 2 4 9 3 3 9)、0 . 2 0 ~ 2 . 0 重量% の Cr と 0 . 1 0 ~ 3 . 0 重量% の Mo を複合多量添加する方法 (特開平 2 - 1 7 4 0 4 2)、極低炭素鋼板に 0 . 0 2 ~ 0 . 0 7 重量% の P と 0 . 2 ~ 0 . 6 重量% の Si を添加して固溶強化する方法 (特開昭 6 3 - 1 4 5 7 4 4) が、現在までに提唱されている。

【0005】アパーチャグリル用素材として要求されるその他の特性としては、エッチング加工性が良好であること並びにエッチング加工後に平坦乃至均一なスリット形状が得られることが重要である。スリットの形状が、著しく損なわれたものを「線乱れ」といい、これも色ずれの原因となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】先に述べたように、従来の素材及び製造プロセスでは、黒化処理時にアパーチャグリルが熱と付加張力によりクリープが生じ、カラーテレビとして組立てられた後で、スピーカーの音に共振し、色ずれが生じるという問題があった。このような問題に対しては、アパーチャグリル構造体の剛性を上げるなど、設計・施行の変更による手段も考えられるが、いまだ十分な効果が得られていない。

40 【0007】他方、アパーチャグリル用素材自体の改善例として、上述した方法が提唱された。しかし、炭素の含有量を高くする方法は、エッチング加工前の熱処理でセメントライトが粗大化する為エッチング加工性が劣るという欠点がある。また、空素含有量のみを規定する方

法は、400℃までは効果があるが、400℃を超えると空素の拡散速度が急激に速くなるので、十分な強度が得られなくなる。そして、多量のCrとMoを添加する方法は、高温強度の向上には有効であるが、これら2つの元素はいずれも耐食性を高める元素でもあるので、エッチング速度の低下を招いてしまう。更に、PとSiで固溶強化する方法は、これら2つの元素は偏析しやすいので、材料の強度分布にむらが生じ、エッチング加工性も劣化するという問題がある。

【0008】より高度な画像を得るためにグリットの配列が今後益々ファインピッチ化の傾向をたどっているの
10ので、エッチングによる一層精密な加工精度を得ることが益々重要となっている。

【0009】アパーチャグリル用の素材として要求される材料特性は特に以下の3点が重要である：

- ①残留応力が少ないこと、
- ②450～470℃でのクリープ強さが高いこと、そして
- ③エッチング性が良いこと。

しかしながら、以上説明したように、従来の技術ではエ
20ッチング加工性を劣化させずに、十分な高温強度を得ることは難しく、アパーチャグリルに必要な特性を総て具備させるためには従来には無い、新しいアパーチャグリル用素材が必要となる。

【0010】本発明の課題は、エッチング性に優れる低炭素鋼素材を基礎として、エッチング加工性を損なわずにより高い高温強度を実現しうるアパーチャグリル用素材を開発することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的
30に向け検討を重ねた結果、エッチング加工性を劣化させない範囲の微量なCの添加であっても、従来検討されていなかった副成分の中にクリープ強さ向上に有効な元素があり、そうした添加元素を適正量添加することによりエッチング加工性を劣化させずに、黒化処理温度でのクリープ強さを高めて、色ずれの発生を防止することが可能であることを見出した。

【0012】この知見に基づいて、本発明は、

(1) 低炭素鋼板において、重量％で、

Mn：0.20％～0.60％、

C：0.001％～0.030％

を含有し、そしてW及びNiの1種以上を合計含有量として0.10％以上乃至4.00％以下含有し、残部Fe及びその他の不可避不純物からなることを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れたアパーチャグリル用素材、

(2) 低炭素鋼板において、重量％で、

Mn：0.20％～0.60％、

C：0.001％～0.030％

を含有し、Nb、V、Ti、Zr、Ta及びBの中から
50

選択される1種若しくは2種以上を合計含有量として0.001％以上乃至0.5％以下含有し、残部Fe及びその他の不可避不純物からなることを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れたアパーチャグリル用素材、及び

(3) 低炭素鋼板において、重量％で、

Mn：0.20％～0.60％、

C：0.001％～0.030％

を含有し、W及びNiの1種以上を合計含有量として0.10％以上乃至4.00％以下そしてNb、V、Ti、Zr、Ta及びBの中から選択される1種若しくは2種以上を合計含有量として0.001％以上乃至0.5％以下含有し、残部Fe及びその他の不可避不純物からなることを特徴とする、高温強度及びエッチング性に優れたアパーチャグリル用素材を提供する。

【0013】結晶粒度がJIS G 0552で規定される粒度番号9.0以上に制御されていることが好ましく、更には不純物が、重量％で、Si：0.05％以下、P：0.02％以下、S：0.015％以下、そしてO：0.015％以下に制御されていることが好ましい。

【0014】

【作用】本発明は、添加元素により鋼中転位の上昇運動を抑制し、黒化処理時の応力緩和を軽減することを基本とするものである。本発明構成成分及び要件の作用及びその限定理由について述べる。

【0015】Mn：Mnは脱酸及び熱間加工性付与のために添加する。0.20重量％未満ではその効果がなく、他方0.60重量％を超えて含有しても効果が飽和し、意味がないので、その添加範囲を0.20重量％以上0.60重量％以下とする。

【0016】C：Cは強度の確保、黒化処理時の張力低下に起因する色ずれの防止に効果があり、添加する必要がある。しかし、多すぎると炭化物の量が増し、エッチング加工不良の原因となるので、適正添加量は0.001重量％以上乃至0.030重量％以下とする。

【0017】W、Ni：WとNiは本発明の骨子となる元素であり、固溶強化により、450℃以上の高温でも強度の向上に有効に寄与する。これらの元素はいずれも0.10重量％未満ではまったく効果がなく、逆に4.00重量％を超えても効果が飽和して意味がないので、適正添加量は0.10重量％以上4.00重量％以下とする。

【0018】Nb、V、Ti、Zr、Ta、B：Nb、V、Ti、Zr、Ta、Bも、本発明の骨子となるべき元素である。即ち、本発明者らの実験結果から、これらの元素は適量の添加により、黒化処理時の応力緩和を軽減する働きを有することが判明した。更に、これらの元素は、結晶粒を微細化させる働きをも有し、適量の添加によって、粒度番号11.0以上の微細粒が容易に得ら

れる。これらの元素はいずれも 0.001 重量%未満では全く効果がなく、逆に合計含有量が 0.5 重量%を超えても効果が飽和して意味がないので、適正合計添加量は 0.001 重量%以上 0.5 重量%以下とする。また、各元素の添加量は好ましくは、Nb: 0.01 重量%以上 0.2 重量%以下、V: 0.01 重量%以上 0.3 重量%以下、そして Ti、Zr、Ta、B: 0.001 重量%以上 0.15 重量%以下である。

【0019】Si: Si は多すぎると Si 系介在物が多くなり、エッチング加工性の劣化を招くので、0.05 重量%以下とすることが好ましい。

【0020】P: P は固溶強化元素であるが、その含有量が多いと粒界偏析などの原因により、圧延性やエッチング加工性を損ねるので、その含有量は 0.02 重量%以下とすることが好ましい。

【0021】S: S はその含有量が多いと硫化物系の介在物が増えて、エッチング加工性が劣化し、更に、酸洗時の表面欠陥の原因ともなるので、その含有量は 0.015 重量%以下とすることが好ましい。

【0022】O: O はその含有量が多いと酸化物系の介在物が増えてエッチング加工性が劣化するので、その含有量は 0.015 重量%以下とすることが好ましい。

【0023】結晶粒度: 通常の極低炭素鋼は、450℃を超えると、転位の上昇運動が活発となり、転位密度の低下による応力緩和が起こりやすくなる。しかし、本発明によるアパーチャグリル用素材鋼板は、上述したように、W その他の添加元素を適正量添加することにより、この転位の上昇運動を抑制している。本発明者らの実験結果によれば、このような組成制御をしたうえで、結晶粒を微細化させることにより、強度及び高温でのクリープ強さに共に従来より高い値が得られる。即ち、従来、高温でのクリープ強さを低下させると考えられていた細粒化を逆に積極的に利用しようとしたことに本発明の大き

な特徴がある。

【0024】更に本発明者らの基礎的実験では、結晶粒度が粒度番号 9.0 以上になると、450~500℃の温度領域でのクリープ強さに顕著な向上が見られ、黒化処理時の張力低下が防止できることが確認されたので、結晶粒度を粒度番号 9.0 以上とすることが好ましい。ここにおいて、粒度番号とは J I S G 0552 で規定される粒度番号である。

【0025】上記のように各成分そして好ましくは結晶粒度を制御することにより、エッチング加工性を劣化させずに高温強度を向上させ、色ずれの原因となる黒化処理時の張力低下を防止することができる。

【0026】

【実施例及び比較例】まず、各種供試材は、溶製→脱ガス後連続鍛造→熱間圧延を経て、以後冷間圧延及び焼鈍を繰り返し、板厚 0.15 mm の冷延板としたものである。尚、この時の成分及び結晶粒度は、表 1 に示す通りである。

【0027】各供試材について、常温と 450℃で引張強さを測定した。更にクリープ強さの評価としては、450℃で材料に 300 N/mm² の一定張力をかけるクリープ試験を行い、30 分間経過した時の伸び率を測定し、1.0%以下であれば合格とした。引張強さ及びクリープ試験の測定は全て圧延方向に対して直角の方向のみに対して行った。また、エッチング性の評価としては、実際に供試材をアパーチャグリルのスリットにエッチング加工することにより、エッチング壁面の状況を SEM で観察して、良、不良の判定を行なった (○: 良、×: 不良)。尚、この時スリットは圧延方向に対して直角に配列させるようにエッチングし、エッチング液には塩化第 2 鉄を使用した。結果を表 1 に併せて示す。

【0028】

【表 1】

供試材 No.	化学成分 (重量%)							残 F e	結晶 粒度 GSNo	引張強さ (N/mm ²)		クリープ試 験後の 伸び率 (%)	エッチング 壁面の 状況
	Mn	C	Si	P	S	O	他			常温	450℃		
1	0.32	0.011	0.030	0.013	0.012	0.010	Nb:0.06	11.0	802	502	1.0	○	
2	0.33	0.012	0.025	0.010	0.008	0.006	V:0.08	11.0	801	502	1.0	○	
3	0.29	0.011	0.023	0.015	0.010	0.013	Ti:0.03	11.0	804	506	1.0	○	
4	0.30	0.012	0.025	0.008	0.006	0.012	Zr:0.03	11.0	807	503	1.0	○	
5	0.31	0.013	0.038	0.012	0.007	0.005	Ta:0.03	11.0	803	505	1.0	○	
6	0.28	0.014	0.033	0.014	0.011	0.013	B : 0.06	11.0	805	504	1.0	○	
7	0.27	0.008	0.022	0.009	0.005	0.010	Nb:0.075, V:0.06	11.5	824	526	0.9	○	
8	0.33	0.009	0.025	0.011	0.009	0.008	Nb:0.08, Ti:0.04	11.5	827	525	0.9	○	
9	0.34	0.011	0.036	0.008	0.008	0.006	W:1.11	9.5	806	507	1.0	○	
10	0.35	0.011	0.019	0.016	0.010	0.007	Ni:1.34	9.5	807	506	1.0	○	
11	0.30	0.010	0.029	0.013	0.011	0.009	Ni:0.78, W:0.56	9.5	828	529	0.9	○	
12	0.27	0.013	0.031	0.009	0.007	0.011	W:1.45, Nb:0.07	11.0	823	525	0.9	○	
13	0.26	0.011	0.025	0.014	0.010	0.005	Ni:1.06, W:0.77, Nb:0.08, V0.06	11.5	864	564	0.7	○	
14	0.33	<0.001	0.022	0.015	0.011	0.012	B : 0.01	10.5	641	300	2.7	○	
15	0.32	0.978	0.018	0.013	0.010	0.010	W : 1.79, Ni:1.53, Nb:0.17, V : 0.15	11.5	928	622	0.4	×	
16	0.27	0.012	0.133	0.011	0.013	0.013	W : 1.23, V : 0.18	11.5	845	342	0.8	×	
17	0.34	0.011	0.030	0.112	0.012	0.010	Ni:1.50, Ti:0.27	11.5	845	343	0.8	×	
18	0.31	0.011	0.037	0.016	0.110	0.014	W : 1.36, Zr:0.36	11.5	847	344	0.8	×	
19	0.30	0.011	0.032	0.013	0.011	0.112	Ni:1.46, Ta:0.47	11.5	840	349	0.8	×	
20	0.27	0.003	0.036	0.014	0.014	0.012		6.0	691	352	2.3	○	

【 0 0 2 9 】 表 1 に示される結果から、次の事項が明らかである。即ち、本発明例 No. 1 ～ 1 3 に係わる材料は、いずれも、高温強度、特に 4 5 0 ° C でのクリープ強さに優れ、エッチング加工性も良好である。このように本発明によるアパーチャグリル用素材鋼板は、アパーチャ

ャグリル用素材鋼板として要求される項目を充足していることがわかる。

【 0 0 3 0 】 これに対して、比較例 No. 1 4 に係わる材料は低炭素鋼の強化機構に決定的な役割を果たす C の含有量が 0. 0 0 1 w t % よりも少ないために、常温並

びに 4 5 0 ℃での引張強さやクリープ強さに劣っている。

【 0 0 3 1 】逆に、比較例 No. 1 5 に係わるものは、C の含有量が 0 . 0 3 0 w t % を超えているために、セメントタイトが析出して粗大化し、母相の連続性が著しく損なわれ、均一にエッチングがされず、壁面が荒れて良好なスリット形状が得られなかった。

【 0 0 3 2 】一方、比較例 No. 1 6 に係わる材料は、S i の含有量が 0 . 0 5 w t % を超えているために、S i 系の介在物が数多く存在し、そのためエッチングした際、壁面に肌荒れが生じた。

【 0 0 3 3 】また、比較例 No. 1 7 に係わるものは、P の含有量が 0 . 0 5 w t % を超えているために、著しく粒界偏析し、そのためエッチングした際、壁面に肌荒れが生じた。

【 0 0 3 4 】そして、比較例 No. 1 8 に係わるものは、S の含有量が 0 . 0 1 5 w t % を超えているために、硫化物系の介在物が数多く存在し、そのためエッチ

ングした際、壁面に肌荒れが生じている。

【 0 0 3 5 】次に、比較例 No. 1 9 に係わるものは、O の含有量が 0 . 0 1 5 w t % を超えているために、酸化物系の介在物が数多く存在し、そのためエッチングした際に、壁面に肌荒れが生じた。

【 0 0 3 6 】最後に、比較例 No. 2 0 に係わるものは、本発明の骨子ともなるべき W や N b 等の元素が含有されていないために、結晶粒が微細化せず、常温及び 4 5 0 ℃での引張強さやクリープ強さに劣っている。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】以上に説明したが如く、本発明によれば、低炭素鋼板の微量成分を適量に調整し、結晶粒を微細化させることにより、高温強度が高く、しかもエッチング加工性に優れたアパーチャグリル用素材鋼板を提供することができる。より高度な画像を得るためにグリットの配列が今後益々ファインピッチ化の傾向にあるが、本発明はその要求に充分に対応することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 増田 剛志
神奈川県高座郡寒川町倉見 3 番地日本鋳業
株式会社倉見工場内
- (72)発明者 西川 清明
神奈川県高座郡寒川町倉見 3 番地日本鋳業
株式会社倉見工場内
- (72)発明者 津山 晋史
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号日本
鋼管株式会社内
- (72)発明者 細谷 佳弘
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号日本
鋼管株式会社内
- (72)発明者 馬場 裕
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号日本
鋼管株式会社内
- (72)発明者 大沢 紘一
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号日本
鋼管株式会社内